

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302830

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

(21)Application number : 10-131320

(71)Applicant : TOKYO METROPOLIS

(22)Date of filing : 24.04.1998

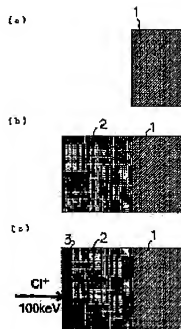
(72)Inventor : MIO ATSUSHI  
NIHEI NORIHIRO

## (54) HARD MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hard material having a low coeff. of friction even without lubrication and having excellent wear resistance and corrosion resistance and a process for producing the same.

**SOLUTION:** This hard material is a hard metallic material of metal molds, cutting tools or sliding parts, etc. A TiN coating layer 2 formed by a vapor deposition method or powder metallurgical method is formed on the surface of the hard metallic material for contact with a mating material or all of the material sections of the contact part. The surface 3 of this TiN coating layer is formed by ion implantation of chlorine at a concn. of  $\geq 1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, more preferably  $1 \times 10^{16}$  to  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> is its surface concn. In addition, the chloride ions do not exist near the boundary of the TiN coating layer 2 with the metallic material. This process for producing the hard material consists in forming the TiN coating layer 2 formed by the physical vapor deposition method or powder metallurgical method on the surface of the hard metallic material of the metal molds, cutting tools or sliding parts, etc., in contact with the mating material or all of the material sections of the contact part, ion implanting the chlorine from the surface 3 of the TiN coating layer 2 at a concn. of  $\geq 1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, more preferably  $1 \times 10^{16}$  to  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> in its surface concn. and implanting the chlorine in such a manner that the chloride ions do not exist near the boundary of the TiN coating layer 2 with the metallic material.



特開平11-302830

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 14/06

識別記号

F I

C 23 C 14/06

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-131320

(22) 出願日 平成10年(1998)4月24日

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 591043581

東京都

東京都新宿区西新宿2丁目8番1号

(72) 発明者 三尾 淳

東京都北区西が丘3-13-10 東京都立産

業技術研究所内

(72) 発明者 仁平 宜弘

東京都北区西が丘3-13-10 東京都立産

業技術研究所内

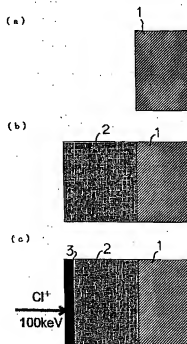
(74) 代理人 弁理士 佐藤 孝夫

(54) 【発明の名称】 硬質材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無潤滑でも低摩擦係数でかつ耐摩耗性及び耐食性に優れた硬質材料及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 金型、切削工具もしくは摺動部品等の硬質金属材料において、該硬質金属材料の相手材との接触面もしくは接触部の材料部位の全てが蒸着法もしくは粉末冶金法で形成されたTiN被覆層が形成され、このTiN被覆層表面から塩素がその表面濃度が $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度、好ましくは $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度でイオン注入されてなり、かつ該TiN被覆層の金属材料との界面近傍には塩素イオンが存在しないことを特徴とする硬質材料、並びに金型、切削工具もしくは摺動部品等の硬質金属材料の相手材との接触面もしくは接触部の材料部位の全てに、物理的蒸着法もしくは粉末冶金法で形成されたTiN被覆層を形成し、このTiN被覆層表面から塩素をその表面濃度が $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度、好ましくは $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度でイオン注入し、かつ該TiN被覆層の金属材料との界面近傍には塩素イオンが存在しないように塩素注入することを特徴とする硬質材料の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金型、切削工具もしくは摺動部品等の硬質金属材料において、該硬質金属材料の相手材との接触面もしくは接触部の材料部位の全てが物理的蒸着法もしくは粉末冶金法で形成されたTiN被覆層が形成され、このTiN被覆層表面から塩素がその表面濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度でイオン注入されてなり、かつ該TiN被覆層の金属材料との界面近傍には塩素イオンが存在しないことを特徴とする硬質材料。

【請求項2】 前記TiN被覆層表面から塩素がその表面濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>～ $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>濃度でイオン注入されてなる請求項1記載の硬質材料。

【請求項3】 金型、切削工具もしくは摺動部品等の硬質金属材料の相手材との接触面もしくは接触部の材料部位の全てに、物理的蒸着法もしくは粉末冶金法でTiN被覆層を形成し、このTiN被覆層表面から塩素をその表面濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度となる量でイオン注入し、かつ該TiN被覆層の金属材料との界面近傍には塩素イオンが存在しないようにイオン注入することを特徴とする硬質材料の製造方法。

【請求項4】 前記TiN被覆層表面からイオン注入する塩素をその表面濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>～ $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度となるようにして行う請求項3記載の硬質材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金型、切削工具もしくは摺動部品等に好適な硬質材料及びその製造方法に関し、より詳しくは無潤滑でも低摩擦係数かつ耐摩耗性及び耐食性に優れた硬質材料及びその製造方法に係る。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、窒化チタン(TiN)膜は、硬質耐摩耗性膜として金型、切削工具等に広範囲に使用されており、近年には摺動部品への適用も図られている。通常、無潤滑状態でTiN膜が金属材料それ自体、もしくは相手材と摩擦される場合、相手材が膜表面に凝着するために摩擦係数は必ずしも低くならない。しかしながら、本発明者の検討によれば、プラズマCVD法で成膜されたTiN膜と金属材料との摩擦係数は比較的低いことが一連の継続的研究結果から明らかになった。この理由は定かではないが、プラズマCVD法を適用する場合の成膜時に原料である塩化チタンの未分解に由来する塩素、特に成膜時温度の低い場合に分解し切れずに残った塩素がTiN膜全面に混入するためと推測される。しかし、このTiN膜全面に混入した塩素は素材である金属材料と接触することにより素材を酸化的侵食するという重大な問題点を有するものであり、そのまま実用化し得ないものであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本

発明は無潤滑でも低摩擦係数かつ耐摩耗性及び耐食性に優れた硬質材料及びその製造方法を提供することを目的とするものである。このような課題のもと、本発明者らはプラズマCVD法での塩素含有による耐摩耗性改善効果に着目し、TiN膜全面に塩素を含有させず、表面にのみ塩素注入層を形成すること、成膜時に塩素混入を来さないTiN成膜法と組み合わせることに想起し、本発明を為すに至ったものである。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】すなわち、本発明は金型、切削工具もしくは摺動部品等の硬質金属材料において、該硬質金属材料の相手材との接触面もしくは接触部の材料部位の全てが物理的蒸着法もしくは粉末冶金法で形成されたTiN被覆層が形成され、このTiN被覆層表面から塩素がその表面濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度、好ましくは $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>～ $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度でイオン注入されてなり、かつ該TiN被覆層の金属材料との界面近傍には塩素イオンが存在しないことを特徴とする硬質材料、並びに金型、切削工具もしくは摺動部品等の硬質金属材料の相手材との接触面もしくは接触部の材料部位の全てに、物理的蒸着法もしくは粉末冶金法で形成されたTiN被覆層を形成し、このTiN被覆層表面から塩素をその表面濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度、好ましくは $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>～ $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度でイオン注入し、かつ該TiN被覆層の金属材料との界面近傍には塩素イオンが存在しないようにイオン注入することを特徴とする硬質材料の製造方法により、前記課題を達成したものである。

## 【0005】

【発明の実施の態様】上記本発明によれば、金属材料表面に物理的蒸着法もしくは粉末冶金法で形成されたTiN被覆層の表面にその表面塩素濃度が $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の濃度、好ましくは $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>～ $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度でイオン注入されているため、この塩素注入層が自己潤滑性を有し、相手材が軟質の金属材料であっても低摩擦係数であるために相手材の付着を防止でき、また硬質であるTiN層の特徴を維持して摩耗し難い。また低摩擦係数かつ耐摩耗性に優れるのみならず、TiN層が形成された金属材料層近傍のTiN層部分には塩素が含有されていないので、素材の腐食の問題も解消される。

【0006】図1は本発明の説明図であり、(a)は母材1のみを示し、(b)は母材1面にTiN層2を形成した状態を、そして(c)はTiN層表面に塩素を注入した塩素注入層3を形成した状態をそれぞれ示す。母材1は通常の高速度工具鋼、合金工具鋼、軸受鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム及びその合金、チタン及びその合金、超硬、各種セラミックス等が使用でき、TiN層2の成膜に先だってその成膜される片面表面を研磨加工により鏡面仕上げしておく。TiN層2の成膜は物理的蒸着法、所

謂PVD法、具体的にはイオンプレーティング法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビームミキシング法等の蒸着法、もしくは粉末冶金法により形成するようにする。なお、本発明ではこのような方法よりTiN層2の成膜を行うものであるが、化学的蒸着法のうち熱CVD法ではプラズマCVD法と同様に原料として塩化チタンを用いるが工程時処理温度が極めて高いので未分解の塩素がTiN層2に残存しないので、適用可能である。要は本発明は実質的に膜全面に塩素が含有されない手段であれば如何なる方法によってもよい。TiN層2の膜厚はその形成方法にもよるが、通常の硬質耐摩耗性膜として適用される0.2~10 $\mu$ mの範囲とすることが好ましい。0.2 $\mu$ mより薄いと次工程である塩素注入時に母材界面近傍にまで塩素イオンが到達する恐れが大きくなる。逆に10 $\mu$ mより厚くしても成膜時間、費用が嵩む割には耐摩耗性の向上はそれ程期待できない。

【0007】TiN層2上には、塩素を注入して塩素注入層3を形成する。イオン注入は半導体製造時に汎用される技術であり、本発明はこれら半導体製造時に使用されるイオン注入装置をそのまま使用することができる。これらの注入装置は通常、100keV程度の加速エネルギーを有し、この程度の加速エネルギーで塩素注入を実施することにより適度の濃度で適度な深さまで塩素注入が施すことができる。勿論加速エネルギーをより高レベルとすれば塩素はそれだけ表面からより深くまで到達することは当然であるが、本発明ではTiN層2の表面における塩素注入層3の濃度が $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の濃度でイオン注入し、かつ母材1とTiN層2との界面近傍のTiN層2内には塩素が存在しないことが好ましく、その点から従前の半導体製造装置用注入装置等をそのまま使用することが好ましい。塩素注入層3の塩素濃度がTiN層2表面において $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>より少ないと無潤滑状態における耐摩耗性の向上効果もしくは低摩擦係数とならず、所期の課題が達成できなくなる。なお、TiN層2表面における塩素注入層3はTiN層2の膜厚方向に深くなるに従って漸次濃度を減少していき、およそ膜厚の約1/10~8/10程度で殆どゼロとなる。以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0008】

【実施例】基板として市販の粉末高速度工具鋼を用いた。機械加工により、 $\phi 25$ mm、厚さ約4mmに調整し、焼入れ、焼戻しの後、片方をダイヤモンド砥粒により鏡面研削した。この基板の全面に中空陰極放電型の工業用イオンプレーティング装置を用いて厚さ約2 $\mu$ mのTiN膜を生成し、試験片とした。成膜中は723Kに温度設定したヒーターで基板加熱を行った。

【0009】塩素イオン注入には半導体製造用の装置を用い、イオン源に装填した固体蒸発源にて純度99.99%の三塩化アルミニウムを気化した後、イオン化し、質量

分離して一価の塩素イオンのみを選択した。加速エネルギーは100keV、イオン注入量は $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の範囲とした。イオン注入中の平均イオンビーム電流密度は約4 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>であった。なお、処理中の温度制御は行わなかった。

【0010】摺動特性の評価にはボール・オン・ディスク型の摩擦摩耗試験機を用い、相手材としてSUS304及び超硬(WC)のボールを選んだ。試験条件は、荷重2または5N、摺動速度10または100mm/sとし、摩擦係数の変化を記録した。また、試料表面の摩耗痕を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、さらにエネルギー分散型X線分光装置(EDS)により元素分析を行った。

【0011】その結果、摩擦係数の変化を図2及び図3に示す。これら図より、TiN層表面に注入される塩素の量は $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>のものでは試験開始直後から低い摩擦係数を示し、その効果は $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>程度の量において十分であることがわかる。また、試験後の試料表面の摩耗痕を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、塩素注入を行わなかった試料表面には顯著した相手材が認められ、EDSによる元素分析の結果、酸化物が認められた摩耗痕部分には大量の酸素が検出され、酸化が同時に起こっていることがわかった。これに反し本発明に係る実施例ではSEMによる摩耗痕の観察及び元素分析の結果から相手材の腐蝕は全く認められず、酸素の存在も確認できなかった。これらの結果から本発明耐摩耗性膜は自己潤滑性能を具備し、無潤滑状態での使用が可能である各種硬質膜として摺動部品等へも適用することができるとあることが明になった。なお、上記実施例において注入される塩素がTiN層表面で $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>程度の量である場合、TiN層の通常の厚さが2 $\mu$ mであるとして表面から1/10の深さでは塩素イオンは実質的に含有されておらず、特に母材近傍のTiN層には全く存在しないものである。

【0012】

【発明の効果】以上のような本発明によれば、従来は潤滑剤を必要とした金型や切削工具において、特に適用が困難であった軟質金属材料の加工時に耐摩耗性を維持したまま潤滑剤を不要にできる。また摺動部品においても潤滑剤を不要に、さらに摩擦係数の低減により、エネルギーロスを減少できる。以上により、本発明による硬質材料を適用した場合、省資源、廃棄物低減の効果が見込める。その適用範囲には以下のものがある。

- (1) 曲げ、絞り加工：金型の寿命改善、材料の付着防止、加工精度向上
- (2) 切削加工：工具寿命の改善、材料の付着防止、加工精度向上
- (3) 自動車部品：耐摩耗性向上、低摩擦係数、エネルギー効率向上、排気ガス低減

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る製造工程を示す説明図である。

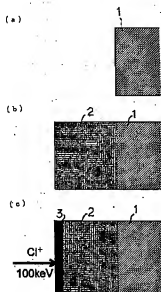
【図2】実施例において相手材 SUS304 で荷重 2 N の場合における摺動距離と摩擦係数との関係図である。

【図3】実施例において相手材 WC で荷重 5 N の場合における摺動距離と摩擦係数との関係図である。

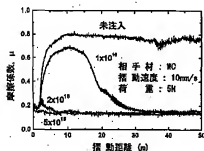
\* 【符号の説明】

- 1 母材
- 2 TiN 層
- 3 塩素注入層

【図1】



【図3】



【図2】

